

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-015912

[ST.10/C]:

[JP2001-015912]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2002年 3月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012061

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36701

【提出日】 平成13年 1月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 30/08
C03F130/08

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山崎 純明

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

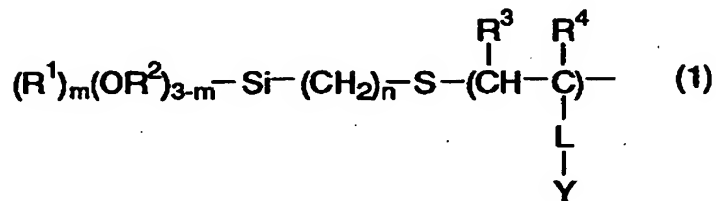
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シランカップリング基末端の親水性ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式(1)で表されることを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 m は0、1または2を表し、 n は1～8の整数を表す。 L は単結合又は有機連結基を表し、 Y は $-NHCOR^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COR^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 又は $-SO_3M$ を表し、 R^5 は炭素数1～8のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップリング基末端を有する親水性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から親水性ポリマーとして種々のポリマーが知られているが、シランカップリング基を末端に有する親水性ポリマーについては知られていない。かかる親水性ポリマーは、防曇塗料、外装防汚塗料等に広く利用でき、有用である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップ

リング基末端を有する親水性ポリマーを提供することを目的とする。

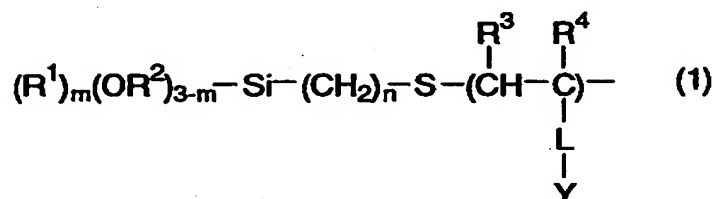
【0004】

【課題を解決するための手段】

上記新規親水性ポリマーは下記一般式（1）で表される。

【0005】

【化2】



【0006】

式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 m は0、1または2を表し、 n は1～8の整数を表す。 L は単結合又は有機連結基を表し、 Y は $-NHCOR^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COR^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 又は $-SO_3M$ を表し、 R^5 は炭素数1～8のアルキル基を表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。

【0007】

本発明のシランカップリング基を末端に有する親水性ポリマーは、例えば基材表面に導入すると基材表面が高度に親水化される。例えば本発明のポリマーを含有する塗料を基材上に塗布することにより、基材表面が高度に親水化され、基材に水滴が付着しても、水滴が基材表面に一樣に広がるので、ガラス、レンズ、鏡等の曇りを有効に防止でき、湿分による失透防止、雨天時の視界性確保に役立つ。更に、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落とすことができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の親水性ポリマーについて詳述する。

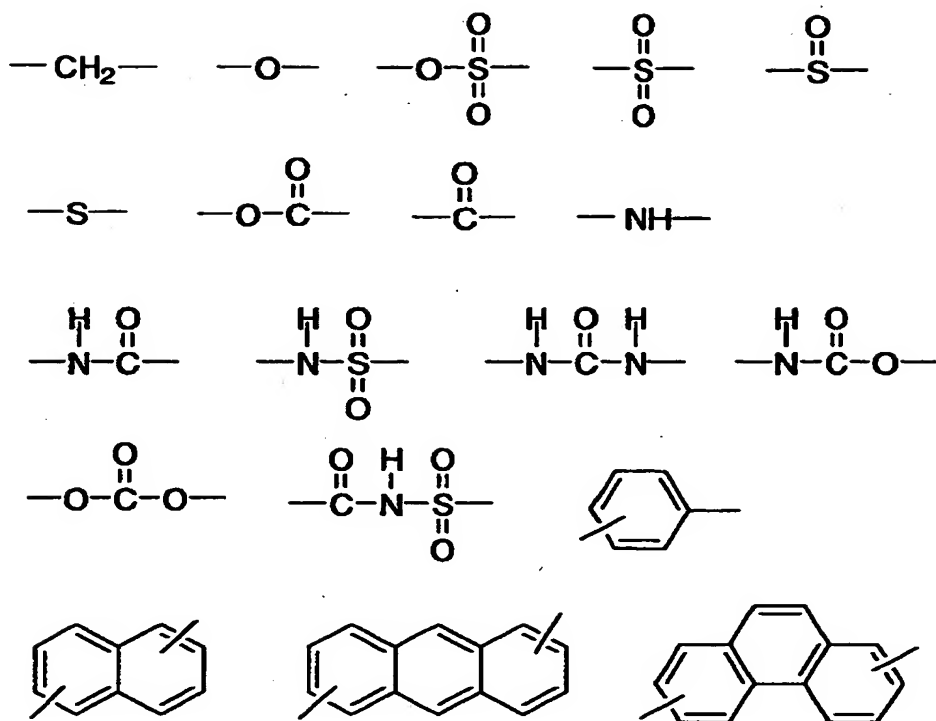
上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、炭素数8以下の炭化水素基としては、炭素数8以下の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

【0009】

Lは単結合又は有機連結基を表す。ここで、有機連結基とは、非金属原子からなる多価の連結基を示し、具体的には、1個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位またはこれらが組合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0010】

【化 3】



【0011】

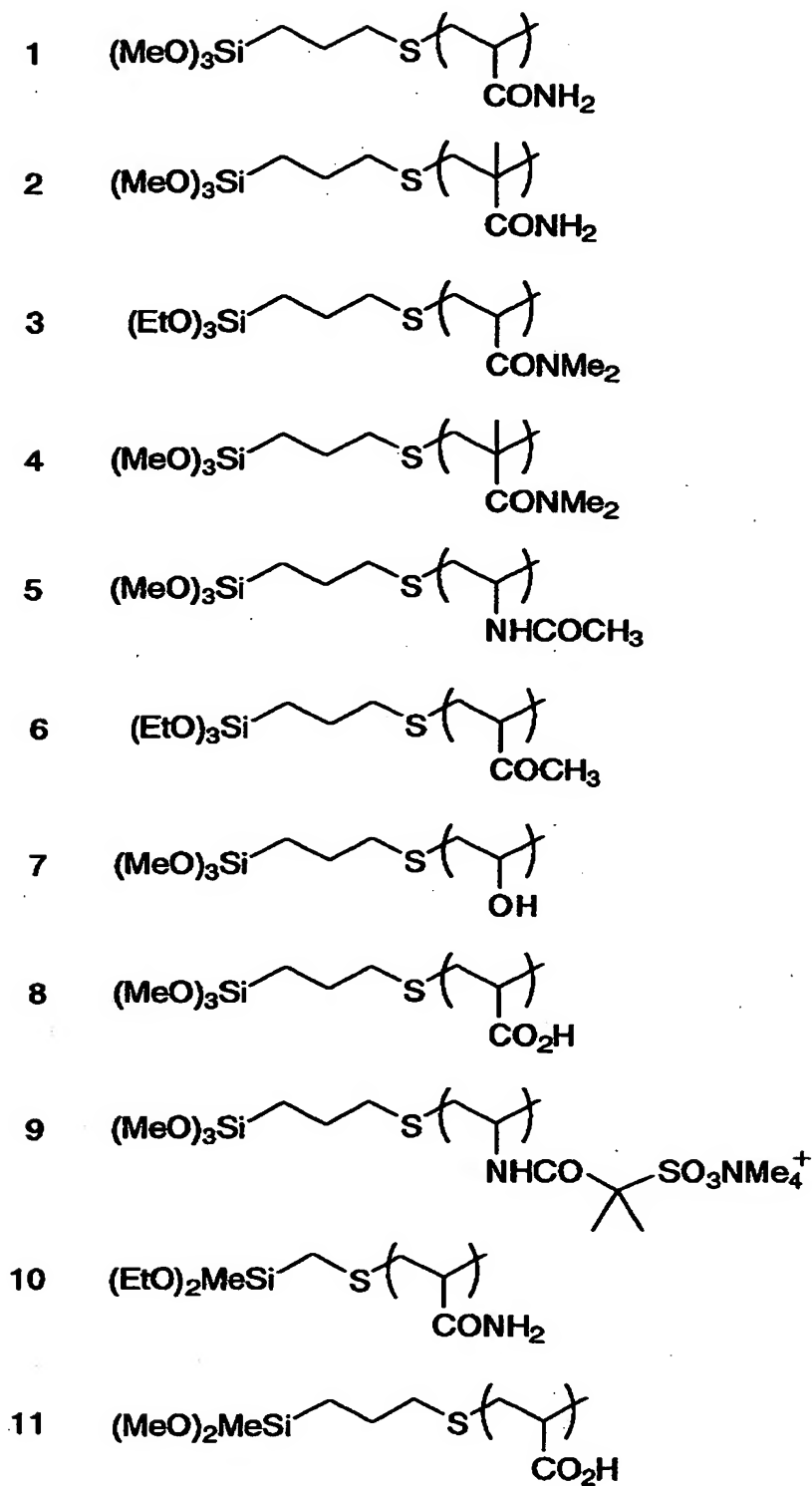
また、上記R⁵は、炭素数1～8の直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

【0012】

本発明の親水性ポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】

【化 4】



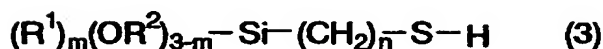
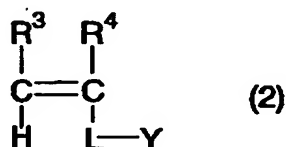
【 0 0 1 4 】

本発明の親水性ポリマーは、下記一般式（2）で表されるラジカル重合可能な

モノマーと、下記一般式(3)で表されるラジカル重合において連鎖移動能を有するシランカップリング剤を用いてラジカル重合することにより合成することができる。シランカップリング剤(3)が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

【0015】

【化5】



【0016】

上記式(2)及び(3)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、L、Y、n及びmは、上記式(1)と同義である。また、これらの化合物は、市販されており、また容易に合成することもできる。

【0017】

本発明の親水性ポリマーを合成するためのラジカル重合法としては、従来公知の方法の何れをも使用することができる。例えば、新高分子実験学3、高分子の合成と反応1(高分子学会編、共立出版)、新実験化学講座19、高分子化学(I)(日本化学会編、丸善)、物質工学講座、高分子合成化学(東京電気大学出版局)等に記載の方法を用いることができる。

【0018】

本発明の親水性ポリマーは、上記の通り基材表面に導入することにより、基材表面が高度に親水化されるため、種々の塗料、とりわけ防曇塗料、外装防汚塗料等に有効に利用することができる。

【0019】

【実施例】

以下本発明を実施例により更に詳述する。

実施例 1 (高分子化合物 1 の合成)

500ml三口フラスコにアクリルアミド 50 g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3.4 g、及びジメチルホルムアミド 220 g を入れ、65℃窒素気流下、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 g を加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル 2 リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量は 52.4 g であった。GPC (ポリスチレン標準) により重量平均分子量 3000 のポリマーであり、 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) により末端にトリメトキシシリル基 (50.0 ppm) が導入されたポリマーであることが判明した。

【0020】

実施例 2 (高分子化合物 2～9 の合成)

アクリルアミドのかわりに対応するモノマーを用いたこと以外は高分子化合物 1 と同様の方法で高分子化合物 2～9 の合成を行った。 ^{13}C -NMR によりトリメトキシシリル基が末端に導入されたポリマーであることをそれぞれ確認した。表 1 に GPC (ポリスチレン標準) により求めた重量平均分子量を示す。

【0021】

【表 1】

表 1

高分子化合物	重量平均分子量
2	4500
3	3300
4	4200
5	5600
6	6800
7	2200
8	3300
9	1900

【0022】

実施例 3 (高分子化合物 10 の合成)

500ml三口フラスコにアクリルアミド 50 g、メルカプトメチルメチルジエ

トキシシラン 3. 1 g、及びジメチルホルムアミド 2 1 2 g を入れ、6 5℃窒素気流下、2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 5 g を加えた。6 時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル 2 リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量は 5 0. 5 g であった。GPC (ポリスチレン標準) により重量平均分子量 2 5 0 0 のポリマーであり、 ^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$) により末端にメチルジエトキシシリル基 (5 8. 3 p p m) が導入されたポリマーであることが判明した。

【0 0 2 3】

実施例 4 (高分子化合物 1 1 の合成)

5 0 0 ml 三口フラスコにアクリル酸 5 0 g、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン 3. 1 g、及びジメチルホルムアミド 2 1 2 g を入れ、6 5℃窒素気流下、2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 5 g を加えた。6 時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。酢酸エチル 2 リットル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量 4 9. 5 g であった。GPC (ポリスチレン標準) により重量平均分子量 2 7 0 0 のポリマーであり、 ^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$) により末端にメチルジメトキシシリル基 (5 0. 0 p p m) が導入されたポリマーであることが判明した。

【0 0 2 4】

【発明の効果】

本発明に従い、防曇塗料、外装防汚塗料等の各種塗料に有効に利用し得る、新規な親水性ポリマーを得ることができる。

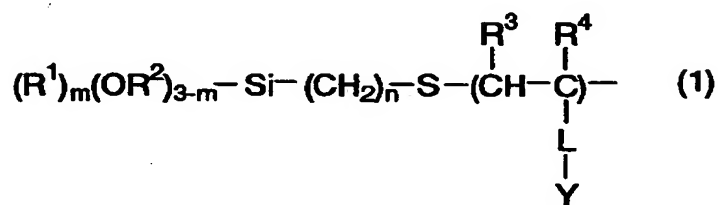
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防曇塗料、外装防汚塗料等に利用できる新規なシランカップリング基末端を有する親水性ポリマーを得る。

【解決手段】 下記式(1)で表される高分子化合物(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 m は0、1又は2、 n は1～8の整数、 L は単結合又は有機連結基、 Y は $-NHCOR^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COR^5$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 又は $-SO_3M$ 、 R^5 は炭素数1～8のアルキル基、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す)。

【化1】



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社